

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-085599

(43)Date of publication of application : 31.03.2005

(51)Int.Cl.

H05B 33/22  
C09K 11/06  
H05B 33/14

(21)Application number : 2003-316326

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 09.09.2003

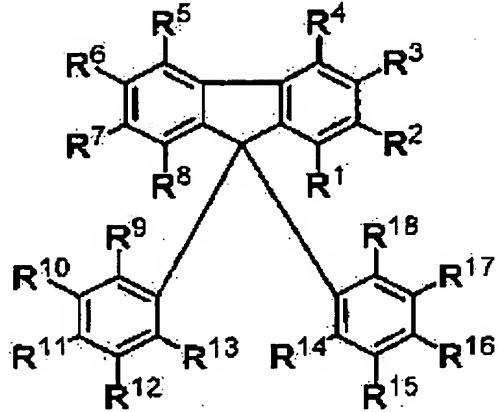
(72)Inventor : MAKI SHINICHIRO  
TANAKA HIROAKI  
KANEKO TETSUYA  
ONIKUBO SHUNICHI

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic electroluminescent element having high emission luminance, high luminous efficiency, a long service life and high heat resistance.

**SOLUTION:** This organic electroluminescent element includes a luminescent layer or a plurality of organic thin film layers including the luminescent layer between a pair of electrodes comprising a positive electrode and a negative electrode. In the organic electroluminescent element, the luminescent layer contains a phosphorescence emission material; and each organic thin film layer contains a compound expressed by general formula [1] of the figure. In general formula [1], R1-R18 are each a hydrogen atom or the like. In this case, at least one of R9-R13 and at least one of R14-R18 are each a substituted or unsubstituted amino group.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.06.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-85599

(P2005-85599A)

(43) 公開日 平成17年3月31日(2005.3.31)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H05B 33/22  
C09K 11/06  
H05B 33/14

F 1

H05B 33/22  
C09K 11/06 620  
C09K 11/06 635  
C09K 11/06 645  
C09K 11/06 655

テーマコード(参考)

3K007

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L. (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号  
(22) 出願日

特願2003-316326 (P2003-316326)  
平成15年9月9日 (2003.9.9)

(71) 出願人

000222118  
東洋インキ製造株式会社  
東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者

真木 伸一郎  
東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋  
インキ製造株式会社内

(72) 発明者

田中 洋明  
東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋  
インキ製造株式会社内

(72) 発明者

金子 哲也  
東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋  
インキ製造株式会社内

(72) 発明者

鬼久保 俊一  
東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋  
インキ製造株式会社内

F ターム(参考) 3K007 AB11 AB12 AB13 AB14 DB03

(54) 【発明の名称】有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】高い発光輝度、発光効率を持ち、長寿命、高耐熱性である有機エレクトロルミネッセンス素子を提供すること。

【解決手段】陽極と陰極からなる一対の電極間に、発光層または発光層を含む複数層の有機薄膜層を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、発光層がリン光発光材料を含み、前記有機薄膜層が下記一般式【1】で表される化合物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式【1】

【化1】

[式中、R<sup>1</sup>ないしR<sup>18</sup>は、水素原子などを表す。ここで、R<sup>9</sup>ないしR<sup>13</sup>のうち少なくとも一つ、および、R<sup>14</sup>ないしR<sup>18</sup>のうち少なくとも一つが、置換もしくは未置換のアミノ基である。]

【選択図】なし

(2)

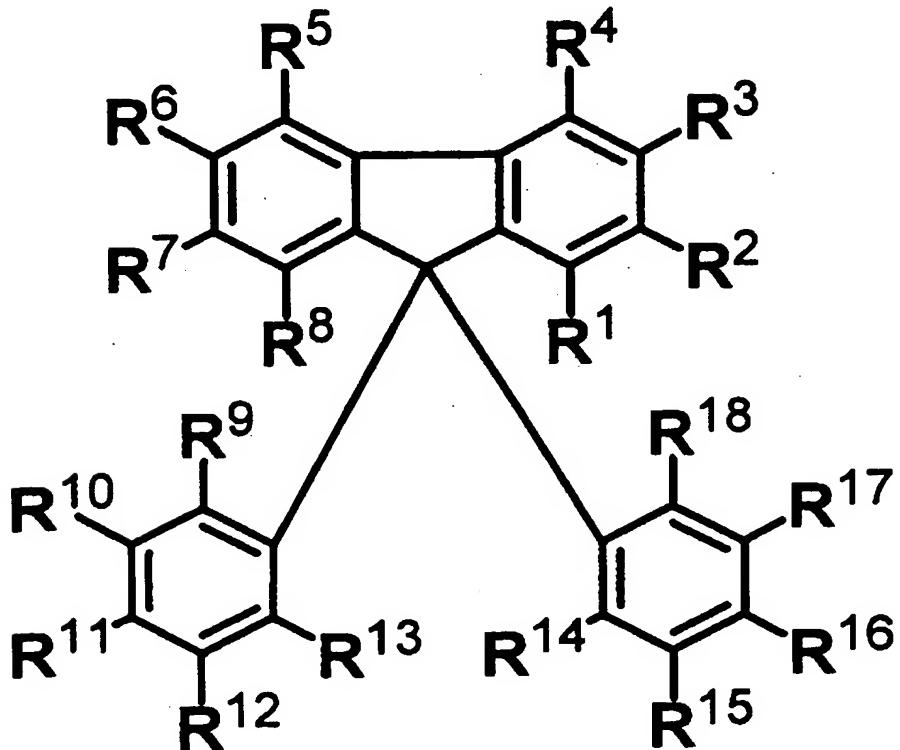
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

陽極と陰極からなる一对の電極間に、発光層または発光層を含む複数層の有機薄膜層を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、発光層がリン光発光材料を含み、前記有機薄膜層が下記一般式〔1〕で表される化合物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔1〕

## 【化1】



[式中、R1ないしR18は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換のアルコキシル基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、シアノ基、置換もしくは未置換のアミノ基、水酸基、メルカプト基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基を表し、置換基同士で環を形成しても良い。ここで、R9ないしR13のうち少なくとも一つ、および、R14ないしR18のうち少なくとも一つが、置換もしくは未置換のアミノ基である。]

## 【請求項2】

陽極と陰極からなる一对の電極間に、少なくとも発光層と、正孔注入層および/または正孔輸送層とを含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、正孔注入層および/または正孔輸送層が、一般式〔1〕で表される化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項3】

陽極と陰極からなる一对の電極間に、少なくとも発光層を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、発光層が、一般式〔1〕で表される化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

(3)

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。さらに詳しくは、高輝度、高効率、長寿命、高耐熱性を有する有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔とが、これら両極に挟まれた有機発光体内で再結合すると励起子が生成される。その励起子が基底状態に失活する際に得られる発光を利用する有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、固体発光型の表示素子としての用途が有望視され、近年活発に研究開発が行われている。

## 【0003】

この研究は、イーストマン・コダック社のC. W. Tang氏らによりAppl. Phys. Lett., 第51巻, 913頁, 1987年発行に報告された有機薄膜を積層したEL素子に端を発しており、この報告では、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用することで、6~10Vの直流電圧での輝度が数1000(cd/m<sup>2</sup>)、最大発光効率が1.5(1m/W)の緑色発光を得ている(非特許文献1参照)。現在、様々な研究機関で開発が進められている有機EL素子は、基本的にこのイーストマン・コダック社の構成を踏襲しているといえる。

## 【0004】

現在、有機EL素子の発光効率を向上させる試みとして、蛍光ではなくリン光を用いることも提案されている。有機EL素子の発光層において、有機リン光発光物質の励起一重項状態と励起三重項状とを利用すれば、高い発光効率が達成されると予想される。有機EL素子内で電子と正孔が再結合する際には、スピントリニティの異なる励起一重項状態と励起三重項状態が1:3の割合で生成されると考えられる。励起一重項状態からの発光である蛍光を利用する場合には、励起子の25%しか活用出来ず、発光効率は低くなる。それに対し、リン光即ち励起三重項状態からの発光を利用することで、従来の蛍光を用いた有機EL素子に比べて3~4倍の発光効率向上が期待される。

## 【0005】

その例として、リン光性発光物質であるイリジウムのフェニルピリジン有機金属錯体を利用した有機EL素子が報告されている(Appl. Phys. Lett., 第75巻, 4頁, 1999年)。これによると、駆動電圧4.3V、輝度100(cd/m<sup>2</sup>)において、電流効率(26cd/A)、電力効率19(1m/W)という高効率が得られている(非特許文献2参照)。

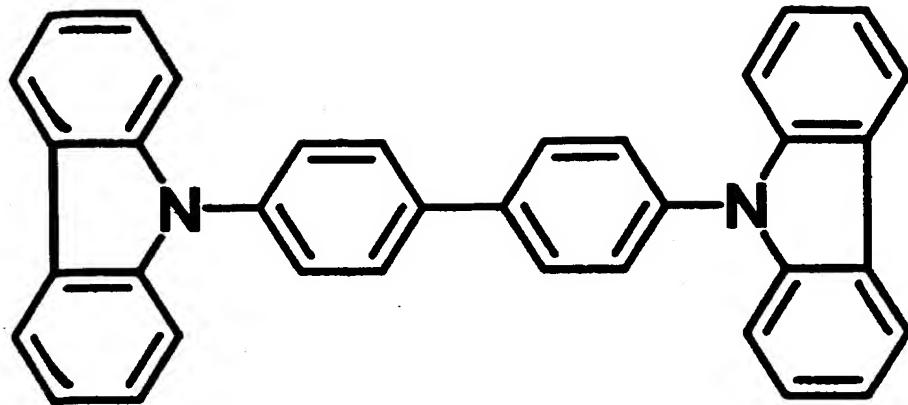
## 【0006】

しかしながら、これまでの有機リン光発光素子では、例えば陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子注入層/陰極のような構成の素子について、発光層ホスト材料としては下記化合物[A]が用いられる場合が多いが、この材料は非常に結晶性が高く薄膜状態での安定性が低いため、寿命が短く耐熱性が低いという問題を抱えている。また、正孔注入層および/または正孔輸送層には、下記化合物[B](TPD)もしくは下記化合物[C]( $\alpha$ -NPD)が用いられる場合が多いが、これら材料のガラス転移温度は、それぞれ、TPDがおよそ63°C、 $\alpha$ -NPDがおよそ96°Cと低く、有機リン光発光素子の耐熱性低下の原因となっている。

## 【0007】

(4)

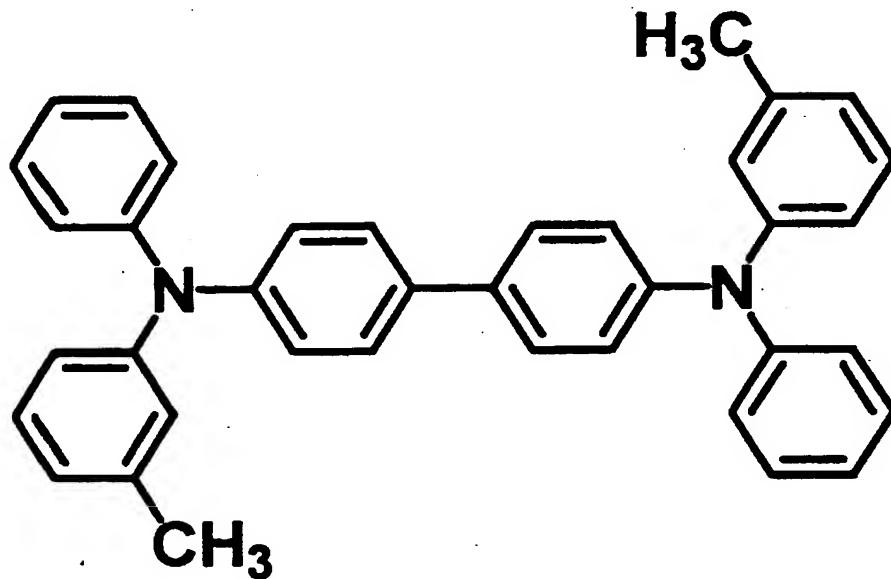
【化1】



[ A ]

【0008】

【化2】

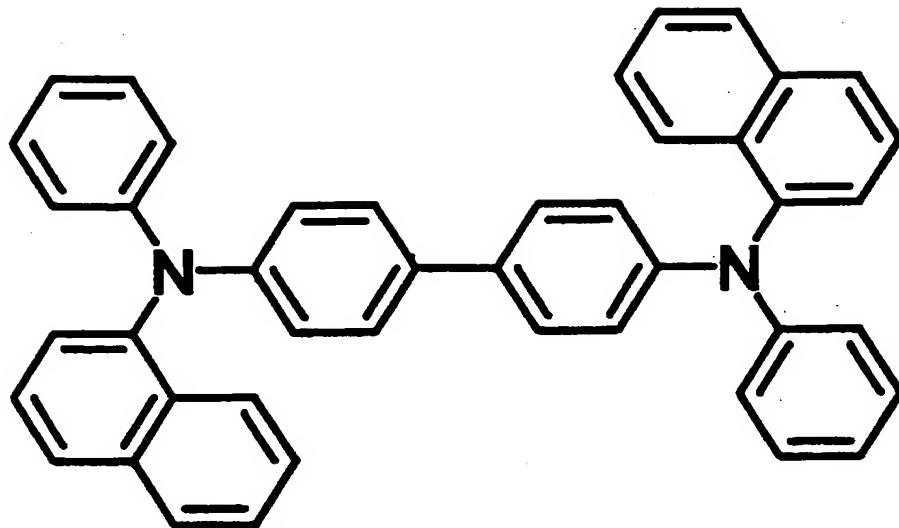


[ B ]

【0009】

(5)

【化3】



[C]

【参考非特許文献】Appl. Phys. Lett., 第51巻, 913頁, 1987年

【参考非特許文献】Appl. Phys. Lett., 第75巻, 4頁, 1999年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、高い発光輝度、発光効率を持ち、長寿命、高耐熱性である有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

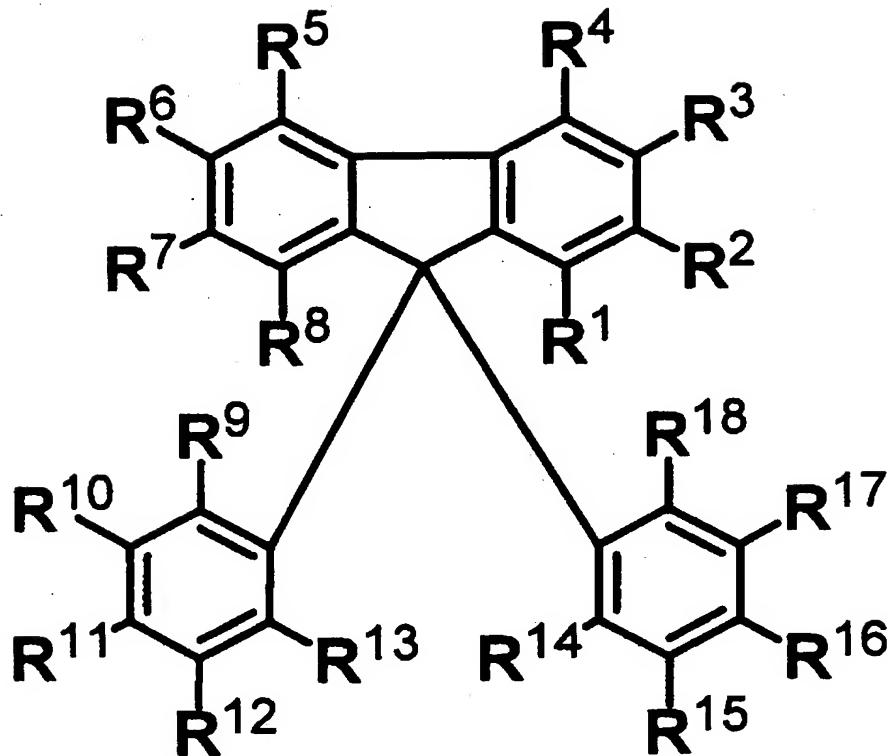
本発明者らは、以上の諸問題を考慮し解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。すなわち、本発明は、陽極と陰極からなる一対の電極間に、発光層または発光層を含む複数層の有機薄膜層を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、発光層がリン光発光材料を含み、前記有機薄膜層が下記一般式〔1〕で表される化合物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

一般式〔1〕

【0012】

(6)

【化4】



【0013】

[式中、R1ないしR18は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換のアルコキシリル基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、シアノ基、置換もしくは未置換のアミノ基、水酸基、メルカブト基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基を表し、置換基同士で環を形成しても良い。ここで、R9ないしR13のうち少なくとも一つ、および、R14ないしR18のうち少なくとも一つが、置換もしくは未置換のアミノ基である。]

また、本発明は、陽極と陰極からなる一对の電極間に、少なくとも発光層と、正孔注入層および/または正孔輸送層とを含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、正孔注入層および/または正孔輸送層が、一般式【1】で表される化合物を含有することを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0014】

また、本発明は、陽極と陰極からなる一对の電極間に、少なくとも発光層を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、発光層が、一般式【1】で表される化合物を含有することを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【発明の効果】

【0015】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、従来のものと比較して長寿命であるため、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイ、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイの光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、また、高耐熱性であることから車載用途等にも展開が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、詳細にわたって本発明を説明する。本発明における一般式【1】で示される化合物の、R1ないしR18は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置

(7)

換の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換のアルコキシル基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、シアノ基、置換もしくは未置換のアミノ基、水酸基、メルカブト基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基を表し、置換基同士で環を形成しても良い。ここで、R<sup>9</sup>ないしR<sup>13</sup>のうち少なくとも一つ、および、R<sup>14</sup>ないしR<sup>18</sup>のうち少なくとも一つが、置換もしくは未置換のアミノ基である。

【0017】

ハロゲン原子としては弗素、塩素、臭素、ヨウ素があげられる。

【0018】

脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～18の脂肪族炭化水素基を指し、そのようなものとしては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基があげられる。

【0019】

したがって、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基といった炭素数1～18のアルキル基があげられる。

【0020】

また、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-オクテニル基、1-デセニル基、1-オクタデセニル基といった炭素数2～18のアルケニル基があげられる。

【0021】

また、アルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-オクチニル基、1-デシニル基、1-オクタデシニル基といった炭素数2～18のアルキニル基があげられる。

【0022】

また、シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクタデシル基、2-ボルニル基、2-イソボルニル基、1-アダマンチル基といった炭素数3～18のシクロアルキル基があげられる。

【0023】

また、アルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、オクチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基、2-ボルニルオキシ基、2-イソボルニルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基等の炭素数1～18のアルコキシル基があげられる。

【0024】

また、アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基といった炭素数1～18のアルキルチオ基があげられる。

【0025】

また、アリールオキシ基としては、フェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、9-アンスリルオキシ基といった炭素数6～30のアリールオキシ基があげられる。

【0026】

また、アリールチオ基としては、フェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、4-tert-ブチルフェニルチオ基といった炭素数6～30のアリールチオ基があげられる。

【0027】

また、芳香族炭化水素基としては、炭素数6～30の1価の単環、縮合環、環集合芳香

(8)

族炭化水素基があげられる。ここで、炭素数6～30の単環芳香族炭化水素基としては、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,4-キシリル基、p-クメニル基、メシチル基等の炭素数6～30の1価の単環芳香族炭化水素基があげられる。

【0028】

また、縮合環芳香族炭化水素基としては、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アンスリル基、2-アンスリル基、5-アンスリル基、1-フェナンスリル基、9-フェナンスリル基、1-アセナフチル基、2-アズレニル基、1-ビレニル基、2-トリフェニレル基、1-ビレニル基、2-ビレニル基、1-ペリレニル基、2-ペリレニル基、3-ペリレニル基、2-トレフェニレニル基、2-インデニル基、1-アセナフチレニル基、2-ナフタセニル基、2-ペンタセニル基等の炭素数10～30の縮合環炭化水素基があげられる。

【0029】

また、環集合芳香族炭化水素基としては、o-ビフェニリル基、m-ビフェニリル基、p-ビフェニリル基、テルフェニリル基、7-(2-ナフチル)-2-ナフチル基等の炭素数12～30の環集合炭化水素基があげられる。

【0030】

また、1価の脂肪族複素環基としては、3-イソクロマニル基、7-クロマニル基、3-クマリニル基、ピペリジノ基、モルホリノ基、2-モルホリノ基等の炭素数3～18の1価の脂肪族複素環基があげられる。

【0031】

また、1価の芳香族複素環基としては、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-ベンゾフリル基、2-ベンゾチエニル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-キノリル、5-イソキノリル基等の炭素数3～30の1価の芳香族複素環基があげられる。

【0032】

これら置換基は、さらに他の置換基によって置換されていても良く、また、これら置換基同士が結合し、環を形成していても良い。また、上記置換基は一例であってこれらに限定されるものではない。

【0033】

ここで、R<sup>9</sup>ないしR<sup>13</sup>のうち少なくとも一つ、および、R<sup>14</sup>ないしR<sup>18</sup>のうち少なくとも一つは、置換もしくは未置換のアミノ基であり、アミノ基に置換される置換基としては、R<sup>1</sup>～R<sup>18</sup>を構成する置換基として示したものがあげられる。このアミノ基に置換される置換基は、さらに他の置換基によって置換されていても良く、また、置換基同士が結合し、環を形成していても良い。

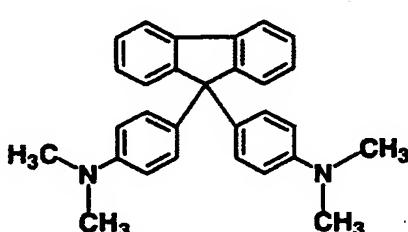
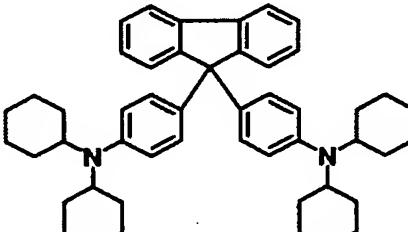
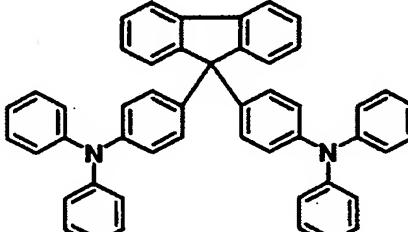
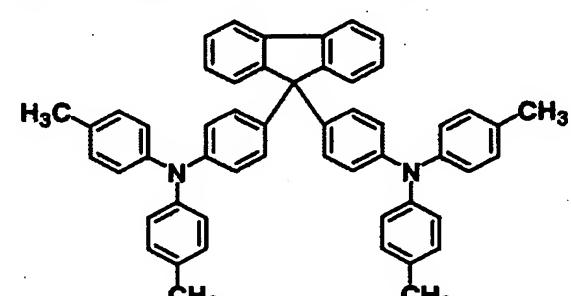
【0034】

以下、表1に本発明の一般式〔1〕で表される化合物の代表例を示すが、本発明は、なんらこれらに限定されるものではない。

【0035】

(9)

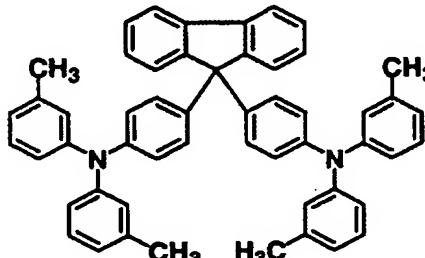
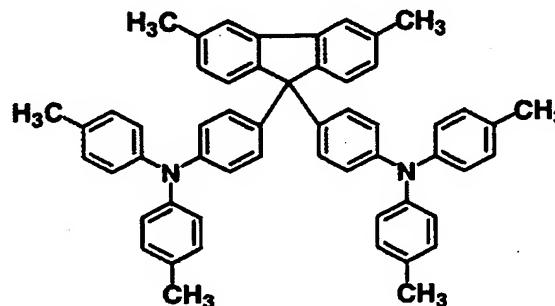
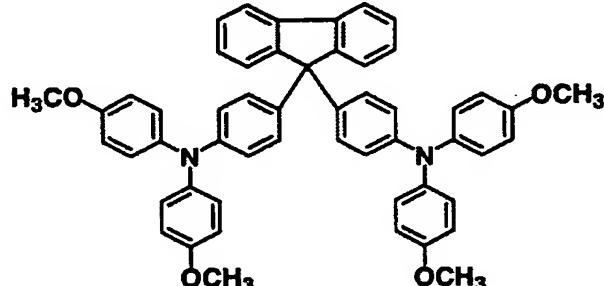
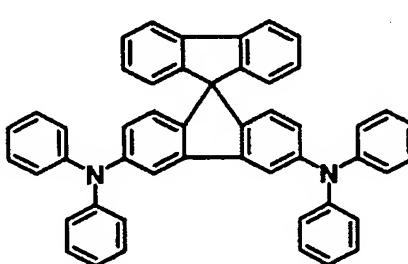
【表1】

化合物	化 学 構 造
1	
2	
3	
4	

【0036】

(10)

【表1】

化合物	化学構造
5	
6	
7	
8	

【0037】

(11)

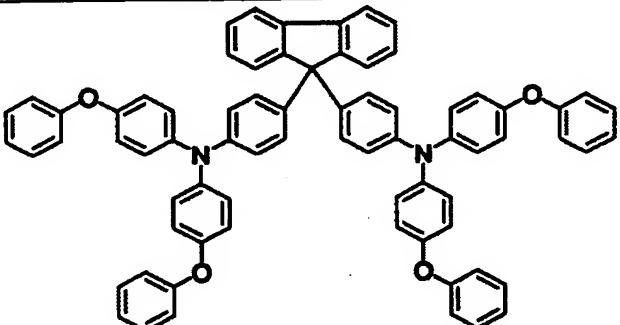
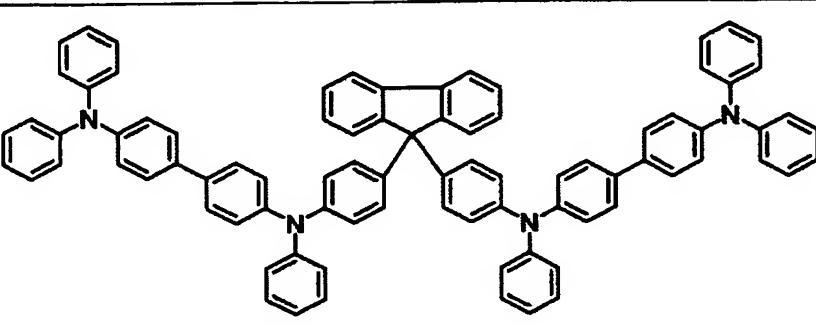
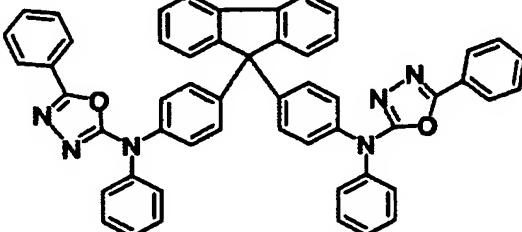
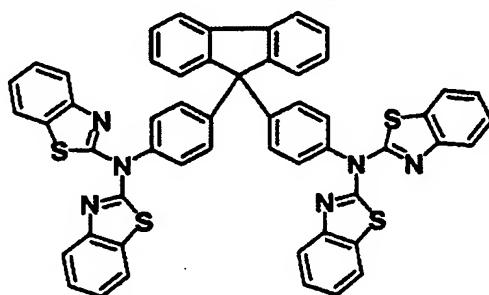
【表1】

化合物	化 学 構 造
9	
10	
11	
12	

【0038】

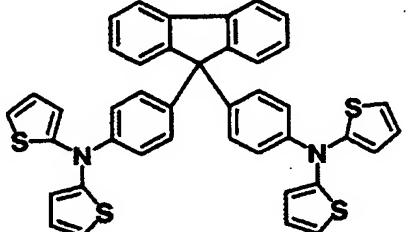
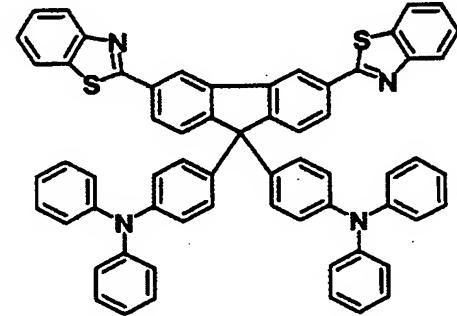
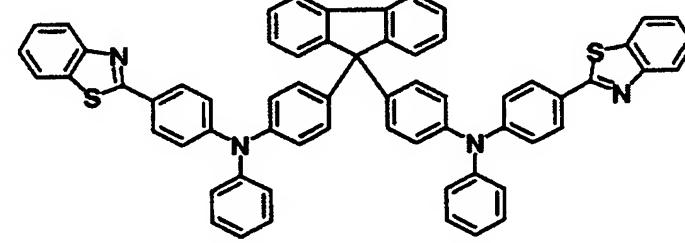
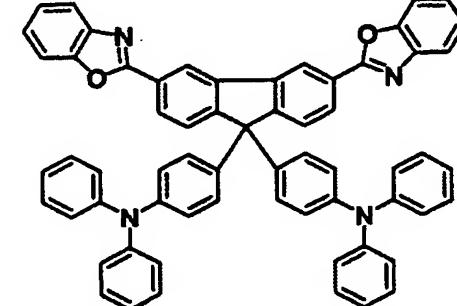
(12)

[表1]

化合物	化学構造
13	
14	
15	
16	

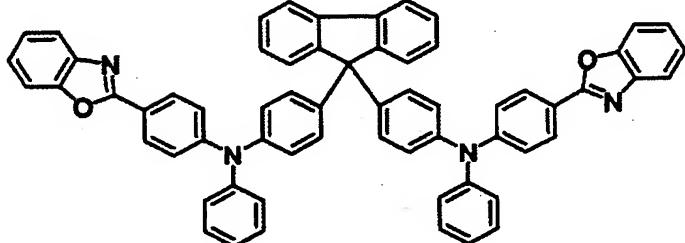
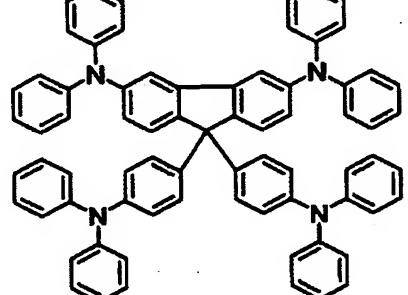
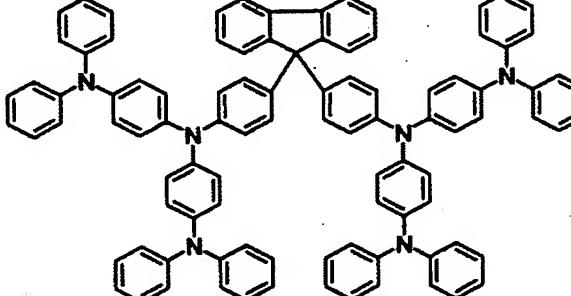
[0039]

(13)

化合物	化学構造
17	
18	
19	
20	

[0040]

(14)

化合物	化学構造
2.1	
2.2	
2.3	
2.4	

【0041】

(15)

化合物	化 学 構 造
25	
26	
27	
28	

【0042】

ところで、有機EL素子は、陽極と陰極間に一層または多層の有機層を形成した素子から構成されるが、ここで、一層型有機EL素子とは、陽極と陰極との間に発光層のみからなる素子を指す。一方、多層型有機EL素子とは、発光層の他に、発光層への正孔や電子の注入を容易にしたり、発光層内での正孔と電子との再結合を円滑に行わせたりすることを目的として、正孔注入層、正孔輸送層、正孔阻止層、電子注入層などを積層させたものを指す。したがって、多層型有機EL素子の代表的な素子構成としては、（1）陽極／正孔注入層／発光層／陰極、（2）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／陰極、（3）陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極、（4）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極、（5）陽極／正孔注入層／発光層／正孔阻止層／電子注入層

(16)

／陰極、（6）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子注入層／陰極、（7）陽極／発光層／正孔阻止層／電子注入層／陰極、（8）陽極／発光層／電子注入層／陰極等の多層構成で積層した素子構成が考えられる。

【0043】

本発明の有機EL素子における発光層中には、発光材料に加えて、必要に応じ他の発光材料やドーピング材料のみならず、先に述べた正孔注入材料や電子注入材料を二種類以上組み合わせて使用することもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。

【0044】

有機エレクトロルミネッセンス素子のうち、リン光発光材料を含むことを特徴とする有機リン光発光素子は、励起三重項状態のエネルギーを発光に利用できるよう材料の選択と層構成の工夫が施されている。なお、本発明において、「有機リン光発光素子」とは、発光材料またはドーピング材料が励起三重項状態から直接的に光を放出する場合だけでなく、両極から注入された電荷の再結合によって生じた励起三重項状態を素子中で有効に発光に利用するような機構、過程を有するように設計された構成の素子全般を含む。

【0045】

一般式【1】の化合物は、有機リン光発光素子の有機薄膜層形成材料として全ての層で使用可能であるが、正孔を注入または輸送する能力、および、発光層内で効率的に発光が得られる様に機能する能力が高いことから、より好ましくは、正孔注入層、正孔輸送層、発光層の形成材料として使用するのが良い。

【0046】

一般式【1】の化合物を発光層に使用する場合、リン光発光材料またはドーピング材料との存在比率に特に制限はないが、好ましくは一般式【1】の化合物を存在比が50%以上ある発光層ホスト材料として使用するのが良い。

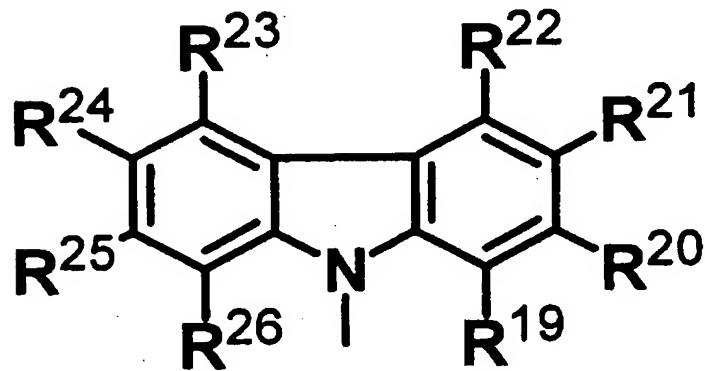
【0047】

本発明の好ましい形態の一つとして、一般式【1】の化合物を発光層に使用する場合、R<sup>9</sup>ないしR<sup>13</sup>のうち少なくとも一つ、および、R<sup>14</sup>ないしR<sup>18</sup>のうち少なくとも一つが、下記一般式【2】であるものがある。R<sup>19</sup>ないしR<sup>26</sup>はそれぞれ、上述したR<sup>1</sup>ないしR<sup>18</sup>と同義である。

一般式【2】

【0048】

【化5】



【0049】

本発明の有機EL素子に使用できるリン光発光材料またはドーピング材料としては、例えば有機金属錯体がある。金属原子は通常、遷移金属であり、好ましくは周期では第5周期または第6周期、族では6族から11族、さらに好ましくは8族から10族の元素が対象となる。具体的にはイリジウムや白金などである。また、配位子としては2-フェニルピリジンや2-(2'-ベンゾチエニル)ピリジンなどがあり、これらの配位子上の炭素

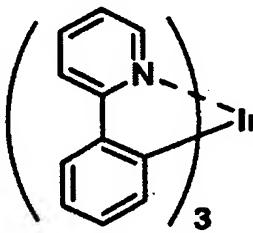
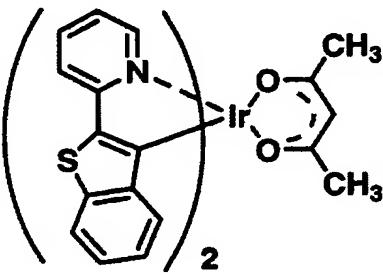
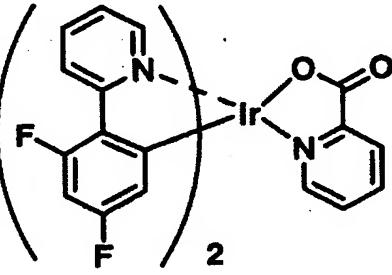
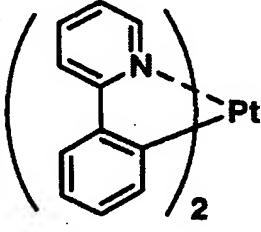
(17)

原子が金属と直接結合しているのが特徴である。別の例としてはポルフィリンまたはテトラアザポルフィリン環錯体などがあり、中心金属としては白金などがあげられる。リン光発光材料の代表例を以下に具体的に例示するが、本発明はこの代表例に限定されるものではない。なお、本例は励起三重項状態から直接発光するとの知見が得られている材料の例であり、素子内で三重項励起エネルギーが失われずに有効に発光に利用できる何らかの機構が別に存在する場合には、さらに多くの材料を発光材料またはドーピング材料として用いることができ、既存の有機蛍光色素、有機エレクトロルミネッセンス発光材料、ドーピング材料をも有機リン光発光素子に利用できる可能性を否定するものではない。

【0050】

(18)

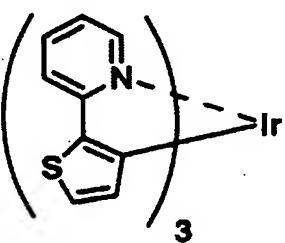
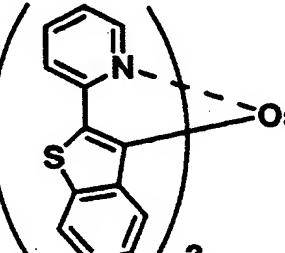
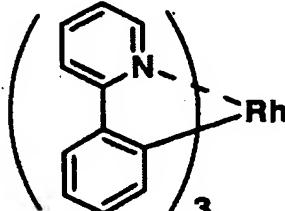
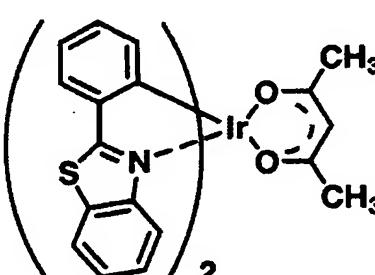
【表2】

化合物	化 学 構 造
29	
30	
31	
32	

【0051】

(19)

【表2】

化合物	化 学 構 造
3 3	 <p>3</p>
3 4	 <p>3</p>
3 5	 <p>3</p>
3 6	 <p>2</p>

[0052]

(20)

【表2】

化合物	化学構造
37	
38	
39	
40	

## 【0053】

電子注入層には、発光層に対して優れた電子注入効果を示し、かつ陰極界面との密着性と薄膜形成性に優れた電子注入層を形成できる電子注入材料が用いられる。そのような電子注入材料の例としては、金属錯体化合物、含窒素五員環誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェノキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ペリレンテトラカルボン酸誘導体、フレオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、シロール誘導体、カルシウムアセチルアセトナート、酢酸ナトリウムなどがあげられる。また、セシウム等の金属をパソフェナントリオにドープした無機／有機複合材料（高分子

(21)

学会予稿集、第50巻、4号、660頁、2001年発行に記載) や第50回応用物理学関連連合講演会講演予稿集、No. 3、1402頁、2003年発行記載のBCP、TPP、T5MPyTZ等も電子注入材料の例としてあげられるが、素子作成に必要な薄膜を形成し、陰極からの電子を注入できて、電子を輸送できる材料であれば、特にこれらに限定されるものではない。

【0054】

上記電子注入材料の中でも特に効果的な電子注入材料としては、金属錯体化合物または含窒素五員環誘導体があげられる。本発明に使用可能な電子注入材料の内、好ましい金属錯体化合物としては、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)(2-ナフトラート)アルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)アルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)(4-シアノ-1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(4-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(5-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(2-ナフトラート)アルミニウム、ビス(5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)アルミニウム、ビス(5-シアノ-8-ヒドロキシキノリナート)(4-シアノ-1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)クロロアルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)(o-クレゾラート)アルミニウム等のアルミニウム錯体化合物、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、トリス(2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、トリス(2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(4-シアノ-1-ナフトラート)ガリウム、ビス(2、4-ジメチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム、ビス(2、5-ジメチル-8-ヒドロキシキノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-ヒドロキシキノリナート)(4-シアノ-1-ナフトラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム等のガリウム錯体化合物の他、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛等の金属錯体化合物があげられる。

【0055】

また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、好ましい含窒素五員環誘導体としては、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体があげられ、具体的には、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-ト

(22)

リアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等があげられる。

【0056】

正孔阻止層には、発光層を経由した正孔が電子注入層に達するのを阻止する能力を持ち、発光層で生成した励起子の電子注入層への拡散を防止する効果を兼ね備え、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。前記の電子注入材料の多くは正孔ブロッキング材料として使用できるが、例えば、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-トリアゾールや2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールに代表されるアゾール(含窒素五員環)類、パソクプロインに代表されるフェナントロリン誘導体、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(4-ビフェニルオキソラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)フェノラートガリウムに代表される金属錯体などの含窒素六員環類とそれらを配位子に有する金属錯体、シラシクロブテン(シロール)誘導体等があるが、これらに限定されるものではない。

【0057】

本発明の有機EL素子の陽極に用いられる導電性材料としては、4eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タンクステン、銀、金、白金、パラジウム等の金属およびそれらの合金、ITO基板、NEESA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂等があげられる。

【0058】

本発明の有機EL素子の陰極に使用される導電性材料としては、4eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金があげられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例としてあげられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空中度等により制御され、適切な比率に選択される。陰極としてフッ化リチウム、フッ化マグネシウム、酸化リチウムなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属のフッ化物、酸化物を有機層上に1nm以下の膜厚で成膜し、その上にアルミニウム、銀などの比較的導電性の高い金属を成膜してもよい。また、これら陰極は、抵抗加熱、電子線ビーム照射、スパッタリング、イオンプレーティング、コーティングなどの業界公知の方法で作成することができる。以上述べた陽極および陰極は、必要に応じて二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0059】

本発明の有機EL素子からの発光を効率よく取り出すためには、発光を取り出す面の基板の材質が充分透明であることが望ましく、具体的には素子からの発光の発光波長領域における透過率が50%以上、好ましくは90%以上であることが望ましい。これら基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば特に限定されるものではないが、例えば、ガラスの他、ポリエチレン、ポリエーテルスルホン、ポリプロピレン等の透明性ポリマーが推奨される。

【0060】

また、本発明の有機EL素子の各有機薄膜層の形成方法としては、真空蒸着、電子線ビーム照射、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法、もしくはスピンドルコーティング、ディップティング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれかの方法を適用することができる。各層の膜厚は特に限定されるものではないが、膜厚が厚すぎると一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要となり効率が低くなり、逆に膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生し、電界を印加しても充分な発光輝度が得にくくなる。したがって、各層の膜厚は、1nmから1μmの範囲が適しているが、10nmから0.2μmの範囲がより好ましい。

【0061】

## (23)

また、本発明の有機EL素子の温度、湿度、雰囲気等に対する安定性向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、樹脂等により素子全体を被覆や封止を施したりしても良い。特に素子全体を被覆や封止する際には、光によって硬化する光硬化性樹脂が好適に使用される。

## 【0062】

以上述べたように、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、長寿命であるため、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイ、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイの光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、また、高耐熱性であることから、車載用途等にも展開が可能であり、その工業的価値は非常に大きい。

## 【実施例】

## 【0063】

以下、実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。本例では、特に断りのない限り、混合比は全て重量比を示す。また、有機EL素子の発光特性評価においては、電極面積2mm×2mmの素子の特性を測定した。

## 【0064】

## 実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、上記化合物【4】を真空蒸着して膜厚40nmの正孔注入層を形成した。次いで、化合物【A】と化合物【29】とを、化合物【A】：化合物【29】=94:6（重量比）の組成比で共蒸着し、膜厚20nmの発光層を得た。さらに、ビス（2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート）（4-ビフェニルオキソラート）アルミニウム（BA1q）を真空蒸着して膜厚6nmの正孔阻止層を作成し、次いでトリス（8-ヒドロキシキノリナート）アルミニウム（A1q3）を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1（重量比）で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は $10^{-6}$ Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子からは緑色の発光が得られ、化合物【29】からの発光であることが確認された。この素子を初期輝度500(cd/m<sup>2</sup>)で定電流駆動したときの輝度半減寿命は1800時間であった。

## 【0065】

## 実施例2～実施例24

正孔注入層として化合物【4】の代わりに表3に示す化合物を用いる以外は、全て実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製した。これらの素子における、初期輝度500cd/m<sup>2</sup>で定電流駆動したときの輝度半減寿命を併せて表3に示す。これらの素子はいずれも、初期輝度500cd/m<sup>2</sup>で定電流駆動したときの輝度半減寿命は1000時間以上であった。

## 【0066】

(24)

【表3】

実施例	化合物	輝度半減寿命（時間）（注1）
2	1	1050
3	2	1080
4	3	1600
5	5	1690
6	6	1480
7	7	1700
8	8	1270
9	9	1220
10	10	1860
11	11	1750
12	12	1680
13	13	1410
14	14	1270
15	15	1060
16	16	1170
17	17	1080
18	18	1200
19	19	1300
20	20	1230
21	21	1180
22	22	1350
23	23	1240
24	24	1200

注1) 初期輝度500cd/m<sup>2</sup>での半減寿命を表す。

## 【0067】

## 比較例1

正孔注入層に、化合物【4】の代わりに化合物【B】を用いること以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作成した。この素子を、初期輝度500(cd/m<sup>2</sup>)で定電流駆動したときの輝度半減寿命は、240時間であった。

## 【0068】

## 比較例2

正孔注入層に、化合物【4】の代わりに化合物【C】を用いること以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作成した。この素子を、初期輝度500(cd/m<sup>2</sup>)で定電流駆動したときの輝度半減寿命は、680時間であった。

## 【0069】

上記の結果から明らかな様に、一般式【1】で表される化合物を正孔注入層として使用した実施例1～実施例24の素子は、比較例1、比較例2の素子と比較して輝度半減寿命が著しく改善された。

## 【0070】

## 実施例25

洗浄したITO電極付きガラス板上に、銅フタロシアニン(CuPc)を真空蒸着して膜厚20nmの正孔注入層を形成した。次いで、化合物【10】を真空蒸着して膜厚40

(25)

nmの正孔輸送層を形成した。さらに、化合物[A]と化合物[29]とを、化合物[A]：化合物[29] = 94 : 6 (重量比) の組成比で共蒸着し、膜厚20nmの発光層を得た。さらに、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート) (4-ビフェニルオキソラート) アルミニウム(BA1q)を真空蒸着して膜厚6nmの正孔阻止層を作成し、次いでトリス(8-ヒドロキシキノリナート) アルミニウム(A1q3)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1 (重量比) で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は  $10^{-6}$  Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子からは緑色の発光が得られ、化合物[29]からの発光であることが確認された。この素子を初期輝度500 (cd/m<sup>2</sup>) で定電流駆動したときの輝度半減寿命は3050時間であった。

【0071】

実施例26～実施例48

正孔輸送層として化合物[10]の代わりに表4に示す化合物を用いる以外は、全て実施例25と同様の方法で有機EL素子を作製した。これらの素子における、初期輝度500cd/m<sup>2</sup>で定電流駆動したときの輝度半減寿命を併せて表4に示す。これらの素子はいずれも、初期輝度500cd/m<sup>2</sup>で定電流駆動したときの輝度半減寿命は1900時間以上であった。

【0072】

【表4】

実施例	化合物	輝度半減寿命 (時間) (注1)
26	1	2150
27	2	2170
28	3	2620
29	4	2920
30	5	2650
31	6	2410
32	7	2710
33	8	2120
34	9	2360
35	11	2780
36	12	2700
37	13	2630
38	14	2270
39	15	2000
40	16	1970
41	17	1980
42	18	2050
43	19	2010
44	20	2200
45	21	2180
46	22	2370
47	23	2240
48	24	2400

注1) 初期輝度500cd/m<sup>2</sup>での半減寿命を表す。

(26)

## 【0073】

## 比較例3

正孔輸送層に化合物【10】の代わりに化合物【B】を用いること以外は、全て実施例25と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子を、初期輝度500 (cd/m<sup>2</sup>) で定電流駆動したときの輝度半減寿命は、510時間であった。

## 【0074】

## 比較例4

正孔輸送層に化合物【10】の代わりに化合物【C】を用いること以外は、全て実施例25と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子を、初期輝度500 (cd/m<sup>2</sup>) で定電流駆動したときの輝度半減寿命は、1250時間であった。

## 【0075】

上記の結果から明らかな様に、一般式【1】で表される化合物を正孔輸送層として使用した実施例25～実施例48の素子は、比較例3、比較例4の素子と比較して輝度半減寿命が著しく改善された。

## 【0076】

## 実施例49

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物【C】を真空蒸着して膜厚40 nmの正孔注入層を形成した。次いで、発光層ホストとして化合物【25】、ドーパントとして化合物【29】を用い、化合物【25】:化合物【29】 = 94:6 (重量比) の組成比で共蒸着し、膜厚20 nmの発光層を得た。さらに、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート) (4-ビフェニルオキソラート) アルミニウム(BA1q)を真空蒸着して膜厚6 nmの正孔阻止層を作成し、次いでトリス(8-ヒドロキシキノリナート) アルミニウム(A1q3)を真空蒸着して膜厚30 nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1 (重量比) で混合した合金で膜厚150 nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup> Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子からは緑色の発光が得られ、化合物【29】からの発光であることが確認された。この素子を初期輝度500 (cd/m<sup>2</sup>) で定電流駆動したときの輝度半減寿命は2250時間であった。

## 【0077】

## 実施例50～実施例61

発光層ホストとして化合物【25】の代わりに表5に示す化合物を用いる以外は、全て実施例41と同様の方法で有機EL素子を作製した。これらの素子における、初期輝度500 cd/m<sup>2</sup>で定電流駆動したときの輝度半減寿命を併せて表5に示す。これらの素子はいずれも、初期輝度500 cd/m<sup>2</sup>で定電流駆動したときの輝度半減寿命は1000時間以上であった。

## 【0078】

(27)

【表5】

実施例	化合物	輝度半減寿命 (時間) (注1)
50	1	1020
51	2	1140
52	8	1320
53	15	1680
54	16	1660
55	18	1390
56	19	1710
57	20	1700
58	21	1590
59	26	2100
60	27	1770
61	28	1720

注1) 初期輝度  $500 \text{ cd}/\text{m}^2$  での半減寿命を表す。

## 【0079】

上記の結果から明らかな様に、一般式 [1] で表される化合物を発光層ホストとして使用した実施例49～実施例61の素子は、発光層ホストとして化合物 [A] を用いた比較例2の素子と比較して輝度半減寿命が著しく改善された。

## 【0080】

## 実施例62

洗浄したITO電極付きガラス板上に、銅フタロシアニン (CuPc) を真空蒸着して膜厚20nmの正孔注入層を形成した。次いで、上記化合物 [10] を真空蒸着して膜厚40nmの正孔輸送層を形成した。さらに、発光層ホストとして化合物 [26]、ドーパントとして化合物 [29] を用い、化合物 [21] : 化合物 [29] = 94 : 6 (重量比) の組成比で共蒸着し、膜厚20nmの発光層を得た。さらに、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート) (4-ビフェニルオキソラート) アルミニウム (BA1q) を真空蒸着して膜厚6nmの正孔阻止層を作成し、次いでトリス(8-ヒドロキシキノリナート) アルミニウム (A1q3) を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1 (重量比) で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は  $10^{-6} \text{ Torr}$  の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子からは緑色の発光が得られ、化合物 [29] からの発光であることが確認された。この素子を温度120℃の環境下で500時間保存した後、 $2.5 \text{ (mA/cm}^2)$  の電流密度で駆動した際の輝度は、初期輝度の89%であった。

## 【0081】

## 実施例63～実施例72

正孔輸送層として上記化合物 [10]、発光層ホストとして化合物 [26] の代わりに表1に示す化合物を用いること以外は、実施例67と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子を温度120℃の環境下で500時間保存した後、電流密度  $2.5 \text{ (mA/cm}^2)$  で駆動した際の輝度について、初期輝度に対する比率を表6に示す。いずれの素子も初期輝度に対し70%以上を保っていた。

## 【0082】

(28)

【表6】

実施例	正孔輸送層 化合物	発光層ホス ト化合物	初期輝度に対する比率 (%) (注2)
6 3	3	1 5	7 2
6 4	6	1 6	7 1
6 5	9	1 7	7 3
6 6	8	1 8	7 0
6 7	1 3	1 9	7 0
6 8	3	2 0	7 4
6 9	3	2 1	7 1
7 0	4	2 5	8 7
7 1	7	2 7	8 0
7 2	5	2 8	7 9

注2) 電流密度  $2.5 \text{ mA/cm}^2$  で駆動した場合の初期輝度に対する比率。

## 【0083】

## 比較例5

比較例4の素子を、温度  $120^\circ\text{C}$  の環境下で 500 時間保存した後、 $2.5 \text{ (mA/cm}^2)$  の電流密度で駆動したところ、全く発光しなかった。

## 【0084】

上記の結果から明らかな様に、一般式 [1] で表される化合物を正孔輸送層および発光層ホストとして使用した実施例6.2～実施例7.2の素子は、正孔輸送層として化合物 [C]、発光層ホストとして化合物 [A] を用いた比較例4の素子と比較して素子の耐熱性が著しく改善された。

## 【0085】

以上述べた実施例から明らかなように、本発明の有機EL素子は、長寿命化と高耐熱性とを達成することが可能である。

(29)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

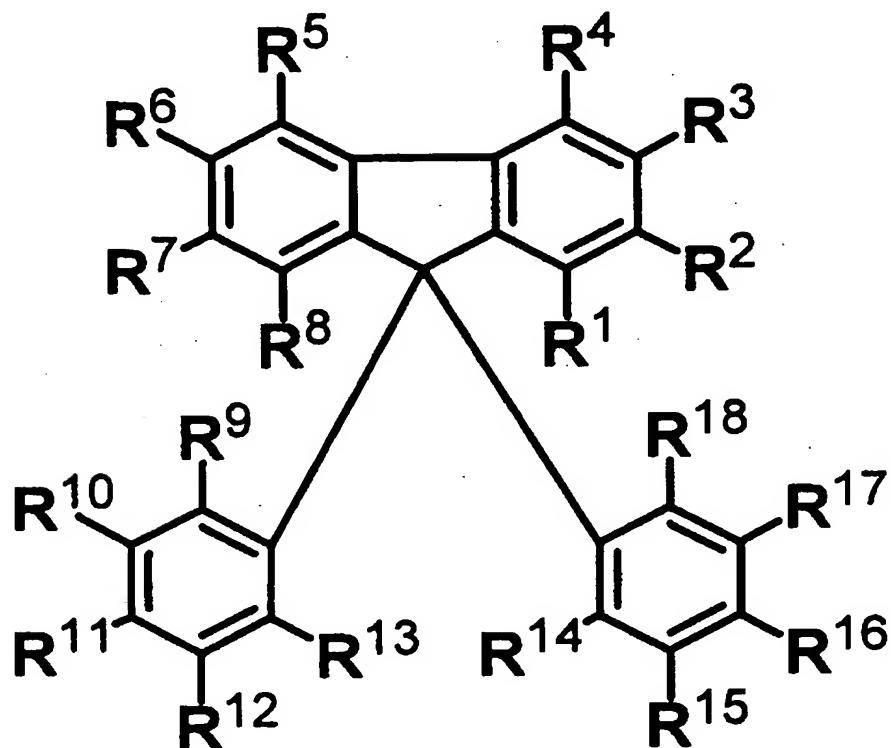
F I

H 05 B 33/14

テーマコード (参考)

B

【要約の続き】



[式中、R<sup>1</sup>ないしR<sup>18</sup>は、水素原子などを表す。ここで、R<sup>9</sup>ないしR<sup>13</sup>のうち少なくとも一つ、および、R<sup>14</sup>ないしR<sup>18</sup>のうち少なくとも一つが、置換もしくは未置換のアミノ基である。]

【選択図】なし